

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant:	Ebert et al.) Attorney reference: 25045-13
)
Serial No.:	Unknown) Examiner: Unknown
)
Filing Date:	13 March 2002) Group Art Unit: Unknown
)
Title:	Filled Polyamide Molding Materials)
	Having Improved Processing Behavior)



CLAIM TO PRIORITY AND CERTIFIED COPY OF PRIORITY APPLICATION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Dear Sir:

Applicants claim the priority of European Patent Application No. 011 0 6556.2 filed 15 March 2001.

To perfect their claim, a certified copy of that application is submitted herewith.

It is requested that the file wrapper be annotated to indicate the claim and the transmittal of the certified copy.

Respectfully submitted.

Very truly yours,

J. Herbert O'Toole
Registration No. 31,404
Attorney for Applicants
NEXSEN PRUET JACOBS & POLLARD, LLC
P.O. Box 10107
Greenville, SC 29603
Telephone: 864-370-2211
Facsimile: 864-282-1177

13 March 2002



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

JC997 U.S. PTO
10/099813
03/13/02

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

01106556.2

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 18/01/02
LA HAYE, LE



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.:
Application no.:
Demande n°: 01106556.2

Anmeldetag:
Date of filing:
Date de dépôt: 15/03/01

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
EMS-Chemie AG
7013 Domat/Ems
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:

Gefüllte, thermoplastische Polyamidformmassen mit verbesserten Eigenschaften

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:

C08L77/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

Europäische Patentanmeldung

15. März 2001

Anmelder: EMS-CHEMIE AG
Titel: Gefüllte, thermoplastische Polyamidformmassen mit verbesserten Eigenschaften
Unser Zeichen 91328 EP (BE/JÜ)

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft verstärkte, insbesondere hoch gefüllte Polyamidformmassen mit verbessertem Verarbeitungsverhalten, erhöhter Fließfähigkeit, verbesserter Oberflächenqualität und guten thermischen Eigenschaften. Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere mit großen Wandstärken oder anderen Halbzeugen oder Fertigteilen, die z.B. durch Extrusion, Extrusionsblasformen, Extrusionsstreckblasformen, Pultrusion, Spritzguß, Gasinnendrucktechnik (GIT)-Spritzguß, Spritzblasen, oder anderen Verformungstechniken herstellbar sind.

15

Die mit den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellten Formkörper werden zur Herstellung von Innen- und Außenteilen, vorzugsweise mit tragender oder mechanischer Funktion im Bereich Elektro, Elektronik, Telekommunikation, Automobil, Transport, Verpackung, Haushalt, Möbel, Sport, Apparate- und Maschinenbau, Heizung, Klimatisierung, Sanitär eingesetzt.

20

Formmassen aus verstärkten Polyamid-Blends spielen eine zunehmende Rolle im Bereich der technischen Konstruktionswerkstoffe, die neben hoher Steifigkeit, Zähigkeit und Wärmeformbeständigkeit für Einsätze im Sichtbereich auch eine optimale Oberflächenqualität zeigen müssen. Außenteile, die der Bewitterung ausgesetzt sind, benötigen zusätzlich eine entsprechende Stabilität, um mehrere Jahre die notwendige Funktion zu gewährleisten.

25

Der besondere Vorteil von verstärkten Polyamiden liegt im außergewöhnlich guten Verbund zwischen Polymermatrix und Verstärkungstoffen. Dadurch sind hohe Verstärkungsgrade, die zu hochsteifen Produkten führen, möglich, die aufgrund der niederen Schmelzviskosität teilkristalliner Polyamide im Spritzgießverfahren noch gut verarbeitbar sind.

30

Im folgenden sollen unter Polyamiden solche Polymere verstanden werden, bei denen die Monomereinheiten überwiegen, d.h. bis zu mindestens ca. 60 %, durch Amidbindungen, d.h. mit CO-NH-Bindungen, miteinander verknüpft sind und die aus Lactamen, Aminocarbonsäuren, oder Diaminen und Dicarbonsäuren aufgebaut sind. Geeignete Monomere für die Herstellung von Polyamiden sind: Caprolactam, Laurinlactam, Aminocaprinsäure, Aminoundecansäure,

35

Aminododecansäure, Diaminobutan, Hexamethyldiamin, Methylpentamethyldiamin, 3,3'-

Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan (MACM), 1,6-Diamino-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diamino-2,4,4-dimethylhexan, m-Xylylendiamin, p-Xylylendiamin, Nonandiamin, Decandiamin, Dodecandiamin, 2,2-Bis(p-aminocyclohexyl)propan, Bis(p-aminocyclohexyl)methan (PACM), Isphorondiamin, Polypropylenglykoldiamin, Norbonandiamin, 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, TCD-Diamin, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure, Dimersäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, tert-Butyl-isophthalsäure, Phenylindandicarbonsäure. Die Umsetzung der Säurechloride oder der Ester zu Polyamiden ist auch möglich, gebräuchlich ist die Polykondensation.

10

Die Kennzeichnung der Polyamide entspricht internationaler Norm ISO 1874-1, wobei die erste Ziffer die C-Atomzahl des Ausgangsamins und die letzte Ziffer die C-Atomzahl der Dicarbonsäure angeben. Wird nur eine Zahl angegeben, so bedeutet dies, daß von einer Aminocarbonsäure bzw. deren Lactam ausgegangen wird (vgl. H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag 1976, S. 272).

15

Bei Polyamiden vom AA-BB-Typ wird dabei das Diamin immer an erster Stelle aufgeführt. Zum Beispiel wird das Polyamid aus Hexamethyldiamin und Sebacinsäure als Polyamid 610 (PA 610), das Polyamid aus Caprolactam als PA 6 bezeichnet.

20

Für aromatische oder cycloaliphatische Monomere gibt es teilweise spezielle Buchstabenkombinationen, so beispielsweise T für Terephthalsäure, I für Isophthalsäure.

Zur Charakterisierung von Copolyamiden werden die Komponenten in der Reihenfolge ihrer Mengenanteile durch Schrägstriche getrennt aufgeführt und die Mengenanteile in Klammern nachgestellt, z.B. Copolyamid 6/66/610 (50:30:20).

25

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts der hier beschriebenen Polyamide, sollte über 5.000, vorzugsweise über 7.000 liegen.

30

Der Nachteil von verstärkten teilkristallinen Polyamidformmassen wie beispielsweise PA 66 liegt im starken Abfall der Steifigkeit durch Wasseraufnahme im Normklima. Verstärkte Polyamidformmassen (PA 66) führen aufgrund der hohen Schmelztemperatur und einer sehr hohen Kristallisationsgeschwindigkeit zu schlechten Oberflächen insbesondere bei Formteilen mit großer Wandstärke.

35

Hohe Anteile an Verstärkungsstoffen wie beispielsweise Glasfasern, in einer schnell erstarrenden PA 66-Polymermatrix, reduzieren die Fließfähigkeit beispielsweise bei der Spritzgießverarbeitung und führen zu reduzierter Oberflächenqualität. In diesen Fällen versucht man den Füllgrad niedrig zu halten und die Steifigkeit durch Verrippung zu erzielen.

5

Aus DE -A-17 69 040 (Dynamit Nobel AG) sind unverstärkte Formmassen aus teilkristallinen aliphatischen Polyamiden und amorphen Copolyamiden bekannt, die im Extruder vermischt werden.

10 In DE 26 42 244 C2 (Inventa AG) wird darauf hingewiesen, daß verstärkte Formmassen durch Extrusion von amorphen Copolyamiden des Typs MACMI/12 mit teilkristallinen aliphatischen Polyamiden hergestellt werden können, wodurch die mechanischen Eigenschaften verändert werden.

15 EP 70001 B2 (Du PONT) beschreibt unverstärkte und verstärkte Formmassen auf der Basis teilkristalliner aliphatischer Polyamide und amorpher Polyamide, bestehend aus 40-98 Mol%-Einheiten Isophthalsäure, 2-60 Mol-% Einheiten Terephthalsäure, 50-98 Mol-%-Einheiten Hexamethyldiamin und 2-50 Mol-% Einheiten Bis-(p-aminocyclohexyl)-methan. Dadurch soll die Zähigkeit der Formmassen verbessert werden. Der Nachteil dieser Gemische besteht in der Gefahr, daß infolge von Phasenseparation Inhomogenitäten im Formkörper entstehen können.

20

Durch Zugabe von 30-95 Gew.-% amorpher Polyamide wie beispielsweise Hexamethylenisophthalamid PA 6I (DE 37 05 228 A1, EP 279 342 A1) (Bayer AG) zu verstärktem PA 66 werden verbesserte Fließeigenschaften in der Schmelze und erhöhte Reißdehnungen im Formteil gefunden. Gleichzeitig wird eine Verbesserung der Oberflächenqualität (DE 32 00 428 C2 (Bayer AG)) erzielt. Der Nachteil dieser Gemische besteht in der Gefahr, daß infolge von Phasentrennung Inhomogenitäten im Formkörper entstehen können. Ferner nimmt die Wärmeformbeständigkeit mit zunehmendem Anteil an PA 6I ab. Bei abnehmendem Anteil PA 6I nimmt die Differenz der Steifigkeiten im trocken und konditionierten Zustand wieder zu.

25

30 EP 400 428 A1 (BASF AG) handelt von Formmassen aus teilkristallinen, teilaromatischen Copolyamiden (6T/6), die mit amorphen Copolyamiden (6I/6T: 60/40 Gew.-%) extrudiert werden. Diese Formmassen zeigen zwar eine verbesserte Zähigkeit gegenüber reinem CoPA 6T/6 und PA 66, haben jedoch tiefe Schmelzpunkte im Vergleich zu CoPA 6T/6I. Ein Nachteil dieser Produkte besteht in einem starken Abfall der Steifigkeit nach Wasseraufnahme. Die tiefen
35 Schmelzpunkte wirken sich außerdem auch nachteilig auf die Wärmeformbeständigkeit aus.

Ausgezeichnete Oberflächenqualitäten bei hohen Füllgraden (DE 43 21 247 C2 (Asahi)) werden

erhalten, wenn aus den Bausteinen eines teilkristallinen Polyamids wie PA 66 (70-95 Gew.-%) und einem amorphen Polyamid wie PA 6I (5-30 Gew.-%), ein Copolymerisat hergestellt wird, wie beispielsweise ein PA 66/6I. Die Konstanz der mechanischen Eigenschaften im trockenen und konditionierten Zustand ist unbefriedigend. Nachteilig wirkt sich die Absenkung des Schmelzpunktes auf die Wärmeformbeständigkeit, auch HDT (Heat Deflection Temperature) genannt, aus.

Verbesserte Fließfähigkeiten ohne negativen Einfluß auf die Zähigkeit, Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit können durch Zugabe von 4-8 Gew.-% eines PA-Präpolymeren bezogen auf den Anteil der Polymermatrix erhalten werden (DE 198 21 719 A1 (EMS-Inventa AG)). Als PA-Präpolymeres wird ein teilaromatisches PA des Typs 6T/6I der Zusammensetzung 70/30 Gew.-% mit relativen Viskositäten, gemessen in 0,5 %iger m-Kresollösung, von 1,01 bis 1,3 zu einer Polymermatrix aus PA 66, PA 66+PA 6I/6T (Blend) oder PA 12 eingesetzt. Trotz hoher Füllgrade von 50-70 % Glasfasern können die Fließlängen und Oberflächen der Formteile stark verbessert werden. Der Nachteil dieser Gemische besteht wieder in der Gefahr, daß infolge von Phasenseparation Inhomogenitäten im Formkörper entstehen können. Ferner zeigen Blends beispielsweise auf Basis PA 66 mit PA-Präpolymer noch starke Differenzen in der Steifigkeit im trockenen und konditionierten Zustand. Bei den in der DE 198 21 719 aufgeführten Blends zeigt sich jedoch ein niedriger HDT im Vergleich zu einem PA 6T/6I.

In einer noch unveröffentlichten Anmeldung DE (EMS-Chemie AG) wird beschrieben, daß durch Kombination von einem korrespondierenden Copolymer wie beispielsweise PA 66/6I/6T oder von PA 6/6I/6T und amorphes PA 6I/6T und PA-Präpolymer wie beispielsweise PA 6T/6I mit sehr niedriger Viskosität, Verbesserungen der Fließfähigkeit und der Oberflächenqualität möglich sind, ohne daß die Gefahr von Inhomogenitäten durch Entmischung der Blends im Formkörper besteht. Gleichzeitig kann durch geeignete Wahl der Komponenten HDT, Zähigkeit und Steifigkeit auf akzeptables Niveau gebracht werden und der Einfluß der Wasseraufnahme beim Konditionieren reduziert werden. Insgesamt zeigt sich jedoch bei dieser Blends ein relativ niedriger HDT im Vergleich zu einem PA 6T/6I.

JP-A-7090178 (Mitsubishi) beschreibt Polyamidzusammensetzungen, die zu Formteilen, Folien und spritzgegossenen oder stranggepressten Teilen verarbeitet werden können. Diese Polyamidzusammensetzungen sollen nicht nur bei einer normalen, sondern auch bei hohen Temperaturen gute mechanische Eigenschaften, wie hohe Biegefestigkeiten besitzen. Die in JP-A-7090178 (Mitsubishi) beschriebenen Polyamidzusammensetzungen sollen aus 95 bis 25 Masseteilen eines kristallinen, aromatischen Polyamidharzes mit einer Schmelzenthalpie von mindestens 3 cal/g, welches aus Dicarbonsäure-Einheiten, die aus 30-100 Mol-%

Terephthalsäure-Einheiten und 0-40 Mol-% anderen aromatischen Dicarbonsäure-Einheiten als Terephthalsäure-Einheiten und/oder 0-70 Mol-% aliphatischen Dicarbonsäure-Einheiten und aus aromatischen und/oder alicyclischen Alkylendiamin-Einheiten besteht und 5-75 Masseteilen eines nicht- oder niedrigkristallinen Polyamidharzes mit einer Schmelzenthalpie von höchstens 1 cal/g und 5-200 Masseteilen von anorganischen Fasern, bezogen auf 100 Masseteile des Polyamidharzes, bestehen. Durch Zusatz den kristallinen aromatischen Polyamidharzes anstelle eines kristallinen aliphatischen Polyamidharzes wird gemäß JP-A-7090178 zwar ein positiver Effekt auf die Biegefestigkeit und das Fließvermögen erzielt. Allerdings kann durch die Wahl der Komponente gemäß JP-A-7090178 nicht gleichzeitig der HDT, Zähigkeit, Steifigkeit und die Obeflächenqualität auf ein hohes Niveau gebracht werden. Bei höheren Anteilen der amorphen Komponente wird die Wärmeformbeständigkeit stark abgesenkt. Die mechanisch-thermischen Eigenschaften wie z.B. geringes Kriechen in feuchtem Zustand, können außerdem mit den Formmassen gemäß JP-A-7090178 nicht erfüllt werden.

In EP 1018534 A2 (Ube Industries) werden Polyamidharzzusammensetzungen mit verbesserter Bindehaftfestigkeit beschrieben. Die Polyamidzusammensetzungen enthalten 95-55 Gew.-% eines kristallinen, teilaromatischen Copolyamids mit einer aromatischen Monomereinheit (6T) und einem Schmelzpunkt von 260-320°C und/oder eines kristallinen, aliphatischen Polyamidharzes und 5-45 Gew.-% eines Polyamidharzes, enthaltend Einheiten, die abgeleitet sind von Xylylendiamin und Einheiten von einer aliphatischen Dicarbonsäure oder einer nichtkristallinen, teilaromatischen Polyamidharzzusammensetzung mit wenigstens 2 aromatischen Monomereinheiten. Die Polyamidzusammensetzung gemäß EP 1018534 A2 enthält weiterhin 5-200 Gewichtsteile eines anorganischen Füllstoffes. Nachteilig ist, daß die beschriebenen PA-Zusammensetzungen Glasübergangstemperaturen von nur bis zu 100°C aufweisen. Die zum Teil sehr tiefen Schmelzpunkte wirken sich insbesondere negativ auf die Wärmeformbeständigkeit aus. Die Konstanz der Eigenschaften im konditioniertem Zustand ist unbefriedigend.

Daher ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung verstärkte, thermoplastische Polyamidformmassen bereitzustellen, die gleichzeitig eine deutlich bessere Oberflächenqualität bei guten mechanischen und guten thermischen Eigenschaften im Vergleich zu den oben beschriebenen Polyamid-Compounds des Standes der Technik zeigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die verstärkten, thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 1 mit den dort beschriebenen Polyamidzusammensetzungen gelöst. Weiterhin wird die Aufgabe durch das Verfahren gemäß Anspruch 10, sowie durch die Verwendungen gemäß Anspruch 12 gelöst.

In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung konnten nun bei PA6T/6I-Formmassen, hochgefüllt mit Glasfasern, feststellen, daß diese bei Formteilen mit langen Fließwegen eine schlechte und ungenügende Oberflächenqualität zeigen, welche sich insbesondere bei schwarz oder dunkel eingefärbten Formmassen in optisch sichtbaren Defekten, wie weißliche oder gräuliche Markierungen, (u.a. Beeinträchtigung der Farbentiefenwirkung) und/oder Faltenbildungen und /oder sogenannten „Tigerfellstrukturen“, d.h. schuppenartige, nicht glatte Oberflächenstruktur äußert. Die Defekte können zudem die Lackierfähigkeit von Teilen stark beeinträchtigen und/oder zusätzlichen Aufwand bei Lackierungen erfordern, was insbesondere bei Formteilen in Kraftfahrzeugen nachteilig sein kann.

Die resultierende ungenügende Oberflächengüte des Formteils aus Formmassen aus Copolyamid 6T/6I läßt sich folgendermaßen erklären. Copolyamid 6T/6I (70/30) wird bei einer Massetemperatur von 340°C verarbeitet, der Schmelzpunkt liegt bei 325°C, die Masse bzw. Haut erstarrt in der Form bereits bei etwa 310°C. Hat die Haut des Teiles bereits während der Formfüllphase unter dem geringen Formfülldruck diese Erstarrungstemperatur erreicht, ist die exakte Kopie der Formoberfläche nicht mehr möglich. Dieses materialspezifische Verhalten ist schon bei „normalen“ Spritzgußteilen erkennbar und wird bei großvolumigen GIT-Teilen oder Teilen mit langen Fließwegen noch deutlicher, da hier die Füllzeiten länger und die Drücke tiefer sind.

Die Möglichkeit, die Temperaturdifferenz zwischen Massetemperatur und Erstarrungstemperatur verarbeitungstechnisch zu vergrößern, sind allerdings begrenzt und ungenügend. Bei zu hohen Massetemperaturen von z.B. 345°C wird in der Regel ein Materialabbau festgestellt (Verweilzeitproblem); eine noch höhere Massetemperatur einzustellen erscheint daher nicht sinnvoll. Die Zeit bis zur Erstarrung der Schmelze bzw. der Haut kann durch eine hohe Formoberflächentemperatur verlängert werden. Ein Polyamid 6T/6I (70/30) reagiert hier gut und zeigt bessere Oberflächen bei sehr hohen Formtemperaturen wie 160°C, welche jedoch in der Praxis sich sehr oft nur schwer realisieren lassen.

Eine weitere Maßnahme, um die Oberfläche zu verbessern, ist eine möglichst hohe Einspritzgeschwindigkeit während der Formfüllphase. Der in der Form wirksame Druck ist dann höher und die Dauer bis zum Druckanstieg kürzer. Häufig aber sind bei großvolumigen Teilen die Maschinen an der Leistungsgrenze und es lassen sich keine Füllzeiten unter 1 Sekunde erreichen.

Bessere, schönere Oberflächen können auch durch eine Reduktion der Materialviskosität erzielt werden.

Die Reduktion der Viskosität läßt sich durch einen geringeren Polymerisationsgrad erreichen.

- 5 Dadurch wird aber auch die Zähigkeit sehr stark verringert, was weniger gewünscht ist. Besser ist es daher, die Viskosität der Schmelze durch Zusätze, wie z.B. Gleitmittel zu verringern. Gleitmittel wirken zwar in der gewünschten Richtung, verschlechtern aber im Allgemeinen die Oberfläche. Besser sind daher tiefschmelzende und bei den erforderlichen
10 Verarbeitungstemperaturen dünnflüssige Polymere wie PA 66 oder Polyamid 12, wobei jedoch die Wirkung begrenzt ist. Zusätze wie Präpolymere zeigen jedoch schon bessere Effekte (vgl. DE 198 21 719 (EMS-Inventa AG).

- Überraschenderweise konnten die Erfinder der vorliegenden Erfindung nun feststellen, daß durch Zugabe von teilverträglichen amorphen Polyamiden, wie insbesondere Polyamid 6I/6T, und
15 besonders bevorzugt von einem Polyamid 6I/6T (67/33) als Dryblend oder Compound in einer Menge von 8-15 Gew.-% zu einem teilkristallinen, teilaromatischen Copolyamid, und insbesondere einem Polyamid 6T/6I (70/30) eine ausgezeichnete Oberflächenqualität bei den resultierenden Formteilen bei gleichzeitig guten mechanischen und akzeptablen thermischen
20 Eigenschaften erzielt wird ohne daß zu sehr die Wärmeformbeständigkeit reduziert wird. Diese Eigenschaften konnten erfindungsgemäß ausschließlich mit Formmassen aus Polyamidzusammensetzungen erzielt werden, die 8-15 Gew.-% und insbesondere 10-15 Gew.-% eines nicht- oder niedrigkristallinen Copolyamids, wie es in Anspruch 1 als Komponente (B) spezifiziert wird, enthält. Zusätze von Komponente (B), die unterhalb des vorgenannten
25 Mengenbereiches liegen, bewirken keine oder nur unwesentliche Oberflächenverbesserungen.

- 25 Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzung auf Basis von teilkristallinen, teilaromatischen Polyamiden und Copolyamiden mit einem Schmelzpunkt von mindestens 240°C, auch als Komponente (A) in Anspruch 1 bezeichnet, 8-15 Gew.-% eines Polyamid 6I/6T (67/33) (B). Die Erfinder konnten feststellen, daß höhere Anteile des amorphen
30 Copolyamids (B) und insbesondere höhere Anteile an einem Polyamid 6I/6T (67/33) zu einer starken Absenkung der Formbeständigkeit HDT/A und HDT/C (Heat Deflection Temperature) führen.

- Erfindungsgemäß wird daher zum Zweck der genauen Abformung, z.B. im GIT-Verfahren oder
35 in jedem anderen Verfahren auch, die Erstarrungsgeschwindigkeit und die Erstarrungstemperatur des teilkristallinen Copolyamids (A) durch eine Modifikation mit amorphen (Co)Polyamid (B) reduziert, vorzugsweise mit einer Schmelze verträglichen/mischbaren Variante eines Polyamids

PA 6I/6T (67/33), wie z.B. das Handelsprodukt Grivory ® G21 der Firma EMS-Chemie AG, Schweiz.

Sowohl das Polyamid (A) als auch Polyamid (B) enthalten ausschließlich Dicarbonsäuren, 5 Terephthalsäure und Isophthalsäure, was zu besonders verträglichen Mischungen führt. Geringe Mengen der aromatischen Dicarbonsäuren können zwar zu leichten Veränderungen des Erstarrungsverhaltens, Aufschmelzverhaltens, der Glasübergangstemperatur, des Fließverhaltens, Herstellbarkeit, der thermischen Beständigkeit oder anderen Gründen durch weitere Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, 10 Dodecandisäure, Dimersäure, Cyclohexandicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, tert-Butyl-isophthalsäure, Phenylindandicarbonsäure ersetzt sein. Auch der Zusatz geringer Mengen Lactame oder Aminocarbonsäuren wie Caprolactam, Laurinlactam, Aminocaprinsäure, Aminoundecansäure, Aminododecansäure sind möglich. Um das Aufschmelzverhalten, das Erstarrungsverhalten, die Glasübergangstemperatur, die Herstellbarkeit, das Fließverhalten, die 15 chemische und die thermische Beständigkeit an besondere Bedingungen anzupassen ist auch der Zusatz von weiteren, geringen Mengen an Diaminen wie m-Xylylendiamin, Methylpentamethyldiamin und dergleichen möglich.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher verstärkte, thermoplastische Polyamidformmassen, mit 20 gleichzeitig guter Oberflächenqualität, gutem Fließverhalten und guter Wärmeformbeständigkeit, aus Polyamid-Zusammensetzungen auf Basis von teilkristallinen, teilaromatischen Polyamiden und Copolyamiden mit einem Schmelzpunkt von mindestens 240°C (A) und amorphen (Co)Polyamiden (B), wobei die Polyamid-Zusammensetzungen enthalten:

- (A) 92-85 Gew.-% eines teilkristallinen, teilaromatischen (Co)Polyamids, aufgebaut aus
- 25 (A₁) 50-80 Mol-% Einheiten von Terephthalsäure, bezogen auf den Gesamtgehalt an anwesenden Säuren,
- (A₂) 20-50 Mol-% Einheiten von Isophthalsäure, bezogen auf den Gesamtgehalt an anwesenden Säuren,
- wobei die Summe der Dicarbonsäure-Einheiten 100 Mol-% beträgt,
- 30 (A₃) 100 Mol-% Einheiten mindestens eines linearen oder verzweigten aliphatischen oder alicyclischen Diamins mit 4-25 Kohlenstoff-Atomen, insbesondere von Hexamethyldiamin,
- wobei in dem teilkristallinen, teilaromatischen (Co)Polyamid der prozentuale Molgehalt an Phthalsäuren nahezu 100 % und der prozentuale Molgehalt an
- 35 Diaminen nahezu 100 % ausmacht,

(B) 8-15 Gew.-% eines nicht- oder niedrigkristallinen (Co)Polyamids mit einer

Schmelzenthalpie von höchstens 1 cal/g, aufgebaut aus

- (B₁) 55-100 Mol-% Einheiten von Isophthalsäure, bezogen auf den Gesamtgehalt an anwesenden Säuren,
- 5 (B₂) 0-45 Mol-% Einheiten von Terephthalsäure, bezogen auf den Gesamtgehalt an anwesenden Säuren,
- (B₃) 100 Mol-% Einheiten mindestens eines linearen oder verzweigten aliphatischen oder alicyclischen Diamins mit 4-25 Kohlenstoff-Atomen, bezogen auf den Gesamtgehalt an anwesenden Aminen, insbesondere von Hexamethyldiamin, wobei in dem nicht- oder niedrigkristallinen (Co)Polyamid der prozentuale Molgehalt an Phthalsäuren nahezu 100 % und der prozentuale Molgehalt an Diaminen nahezu 100 Mol-% ausmacht,
- 10 (C) 25-70 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen,
- 15 (D) 0-20 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates,
- (E) gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (D), üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.
- 20 Die Herstellung der teilkristallinen, teilaromatischen (Co)Polyamide (A), die insbesondere einen Schmelzpunkt von 280-350°C aufweisen und eine relative Viskosität, gemessen in 0,5%iger m-Kresollösung von zwischen 1,50 und 1,90, bevorzugt zwischen 1,55 und 1,65 haben, erfolgt nach bekannten kontinuierlichen 2-stufigen-Kondensationsverfahren.
- 25 Der Anteil des teilkristallinen, teilaromatischen Polyamids (A) beträgt vorzugsweise 90-85 Gew.-% in der Polyamidmischung und der des nicht- oder niedrigkristallinen (Co)Polyamids (B) beträgt 10-15 Gew.-%.

Das teilkristalline, teilaromatische (Co)Polyamid (A) besteht in einer bevorzugten
 30 Ausführungsform aus 60-80 Mol-% Terephthalsäure, 20-40 Mol-% Isophthalsäure in äquimolaren Mengen mit Hexamethyldiamin.

Das nicht- oder niedrigkristalline (Co)Polyamid (B) besteht aus 60-80 Mol-% Isophthalsäure, 20-40 Mol-% Terephthalsäure und 100 Mol-% Hexamethyldiamin, worin der mol-prozentuale
 35 Gehalt an Phthalsäuren nahezu 100 % und der mol-prozentuale Diamingehalt nahezu 100 % ausmachen.

Die Herstellung der amorphen (Co)Polyamide (B) erfolgt nach bekannten Kondensationsverfahren für Polyamide nach dem Batch-Verfahren in Druckreaktionen.

- 5 Das nicht- oder niedrigkristalline (Co)Polyamid (B) hat bevorzugte Werte für die relative Viskosität von 1,35-1,60, gemessen in 0,5%iger m-Kresollösung. In einer bevorzugten Ausführungsform kann als (Co)Polyamid (B) ein Polyamid einer relativen Viskosität von 1,38-1,45, gemessen in 0,5%iger m-Kresollösung, eingesetzt werden.

- 10 Den erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen können aber auch präpolymere Polyamide mit relativen Viskositäten von 1,01-1,30 (gemessen in 0,5%iger m-Kresollösung) in Mengen von 0,1-20 Gew.-% zugegeben werden. Die präpolymeren Polyamide können von gleicher Art wie die erfindungsgemäßen Polyamidformmassen sein oder von verschiedener Art. Als Monomerbausteine kommen erfindungsgemäß derjenigen Bausteine, die ganz oben näher definiert wurden, in Betracht: Caprolactam, Laurinlactam, Aminocaprinsäure, 15 Aminoundecansäure, Aminododecansäure, Diaminobutan, Hexamethyldiamin, Methylpentamethyldiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminocyclohexylmethan (MACM), 1,6-Diamino-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diamino-2,4,4-dimethylhexan, m-Xylelendiamin, p-Xylylendiamin, Noandiamin, Decandiamin, Dodecandiamin, 2,2-Bis(p-aminocyclohexyl)propan, Bis(p-aminocyclohexyl)methan (PACM), Isphorondiamin, Polypropylenglykoldiamin, 20 Norbonandiamin, 1,3-Bis(aminomethyl) cyclohexan, TCD-Diamin, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure, Dimersäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, tert-Butylisophthalsäure, Phenylindandicarbonsäure. Die Herstellung der präpolymeren Polyamide erfolgt nach dem Verfahren, das in DE 198 21 719 (EMS-Inventa AG) beschrieben wird.

- 25 Das kristalline Copolymer (A) und das amorphe Polyamid (B) können geeignete Regler enthalten, die dem Fachmann bekannt sind, um die Viskosität im gewünschten Bereich zu begrenzen. Vorzugsweise werden Monoamine und/oder Monocarbonsäuren wie z.B. Benzoesäure, Essigsäure eingesetzt.

- 30 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind weiterhin Regler, wie 4-Amino-2,2,6,6-tetraalkylpiperidin oder 2,6 Dialkylphenole mit Methylamin oder Carboxylfunktionen oder Reglertypen, die ein oder mehrere dieser Gruppen enthalten.

- 35 Ferner können dem jeweiligen Polymerisationsansatz der Polymere (A) und (B) Verbindungen auf Basis von unterphosphoriger Säure, phosphoriger Säure oder Phosphorsäure oder Derivate der schwefeligen Säure, wie z.B. Sulfite, Thiosulfate, etc., zugegeben werden, sowie geeignete

Antioxidantien wie beispielsweise sterisch gehinderte Hydroxyphenole.

Weiterhin können geeignete Entschäumer auf der Basis von Siliconen und Siliconderivaten im Polymerisationsansatz eingesetzt werden. Bevorzugt in Form stabiler wässriger Emulsionen mit
5 Kieselsäuren.

Das erfindungsgemäße Copolymer (A) und das amorphe Copolyamid (B) weisen insbesondere einen niedrigen Triamingehalt auf. Dies kann dadurch bewerkstelligt werden, daß man bei dem Herstellungsprozeß die Verweilzeiten der Polymere sehr kurz und die Verfahrenstemperaturen
10 relativ niedrig hält und so die Bildung von Triaminen weitgehend verhindert.

Wahlweise kann der Polymerisationsansatz geeignete Trenn- und Gleitmittel enthalten, wie beispielsweise Fettsäureester, Wachse oder Fettsäureamide.

15 Die erfindungsgemäßen Formmassen können 25-60 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen enthalten. Besonders bevorzugt enthalten die Formmassen 50 Gew.-% eines Füllstoffes. Als Füllstoff werden insbesondere Glasfasern, wie Kurzglasfasern oder Rovings eingesetzt. Es können aber auch Glaskugeln, Glaspulver, Polymerfasern, Carbonfasern, Metallfasern oder Mineralstoffe wie Talkum, Kreide, Kaolin und Glimmer,
20 Wollastonit und andere Silikate eingesetzt werden. Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Polyamidformmasse als weiteren Zusatzstoff (E) bis zu 6 Gew.-% Ruß.

Als besonders wirksame Stabilisierung gegenüber Witterungseinflüsse kann Ruß in handelsüblicher Mastermatchform mit PA 12, PA 6, PA 66 oder Polyolefinen eingesetzt werden.
25

Selbstverständlich können als weitere Komponenten übliche Stabilisatoren, Gleitmittel, Farbstoffe, Pigmente, Metallflitter, Metallpigmente, gestanzte Metallflitter, Flammenschutzmittel, Schlagzähmodifikatoren, Antistatika, Leitfähigkeitsadditive, Antibeschlagmittel, Entformungsmittel, optische Aufheller, Duftstoffe, Fungostatika, Oxidationsverzögerer und
30 Wärmestabilisatoren, wie z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, gegebenenfalls in Verbindung mit Kupfer-Halogeniden, den erfindungsgemäßen Formmassen zugesetzt werden.

Als Flammenschutzmittel seien hier beispielsweise roter Phosphor, Polybromstyrole wie z.B. das Handelsprodukt Pyrocheck 68PB® und die anderen für Polyamide bekannten Flammenschutzmittel,
35 wie Metallhydroxide, wie $Mg(OH)_2$, benannt. Im Falle des Einsatzes von halogenhaltigen Flammenschutzmitteln empfiehlt es sich, einen Synergisten zu verwenden. Geeignet sind

Verbindungen des Antimon, Bor und Zinn. Diese werden im allgemeinen in Mengen von 0,5-10 Gew.-%, bezogen auf die thermoplastischen Massen, verwendet.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen können Ein- und vorzugsweise
- 5 Zweiwellenextruder, die geeignete Förder- u. Knetelemente enthalten eingesetzt werden. Bevorzugt werden das teilkristalline und das amorphe (Co)Polyamid mit den kleineren Additivmengen gemischt und in die Einzugszone des Extruders dosiert. Glasfasern werden über einen Sidefeeder, vorzugsweise möglichst nahe der Düse eingetragen.
- 10 Die Herstellung der Formteile, Halbzeuge, Extrudate oder Hohlkörper erfolgt auf handelsüblichen Anlagen. Geeignete Verarbeitungstemperaturen liegen zwischen 250 und 350° C. Wahlweise können Additive und einzelne Komponenten in der Form von geeigneten Masterbatch-Formulierungen direkt in der Verarbeitungsanlage zugegeben werden.
- 15 Als weitere Komponente (D) kann in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ein kautschukelastisches Polymerisat (Elastomer) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen 1-10 Gew.-%, enthalten sein. Nur beispielsweise seien als schlagzähmodifizierte Kautschuke (Elastomere) auf Ethylen-, Propylen-, Butadien oder Acrylatbasis und Mischungen dieser Monomeren genannt. Derartige Polymere sind dem Fachmann bekannt. Als Typ seien hier
- 20 nur Schlagzähmodifikatoren vom Typ EP, EPDM, SEBS, SBS, SAN genannt.

- Die erfindungsgemäßen Formmassen werden zur Herstellung von Hohlkörpern und Formteilen verwendet. Die Formteilen werden aus den erfindungsgemäßen Formmassen nach den bekannten Verfahren zur Umformung von Polymerschmelzen durch Extrusion, Extrusionsblasformen,
- 25 Extrusionsstreckblasformen, Pultrusion, Spritzguß, Gasinnendrucktechnik (GIT)-Spritzguß, Spritzblasen oder anderen Verformungstechniken hergestellt.

- Die mit den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellten Formkörper werden zur Herstellung von Innen- und Außenteilen, vorzugsweise mit tragender oder mechanischer Funktion im
- 30 Bereich Elektro, Elektronik, Telekommunikation, Automobil, Transport, Verpackung, Haushalt, Möbel, Sport, Apparate- und Maschinenbau, Heizung, Klimatisierung, Sanitär eingesetzt.

Folgende Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele

Bestimmung der physikalischen Eigenschaften

- 5 Die Werte der relativen Viskosität wurden nach DIN 53727 bestimmt.

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften erfolgt an trockenen Formkörpern nach ISO 527 (Zug-E-Modul, Reissfestigkeit, Reissdehnung) bzw. nach ISO 179/1eU (Schlagzähigkeit) bzw. nach ISO 179/1eA (Kerbschlagzähigkeit) bzw. nach ISO 75 (Formbeständigkeit HDT/A und HDT/C).

10

Die Beurteilung der Oberflächengüte von Formkörpern mit langen Fliesswegen bzw. langen Zeiten für die Formgebung bei der Verarbeitung erfolgte exemplarisch an Fliessspiralen mit der Spirallänge 1300mm und der Spiralquerschnittsfläche 400mm^2 (s. Figur 1.a und 1.b) nach werksinterner EMS-Chemie AG Norm.

15

Erläuterungen zu den Beispielen

- 20 Die Formmassen wurden auf einem Zweiwellenextruder (Typ Werner und Pfleiderer ZSK25) hergestellt. Sämtliche Komponenten, mit Ausnahme der Glasfasern, wurden zuvor gemischt und in die Einzugszone dosiert. Die Glasfasern wurden über einen Sidefeeder (3 Gehäuseeinheiten vor der Düse) in die Schmelze dosiert.

- 25 Die Compoundierung erfolgte bei einer Schneckendrehzahl von 150U/min und einem Durchsatz von 10kg/h. Nach Abkühlen der Stränge im Wasserbad und Granulierung, erfolgte eine Trocknung bei 120°C vor einer weiteren Verarbeitung.

- 30 Formkörper für die Bestimmung der mechanischen und thermischen Materialeigenschaften wurden auf einer Spritzgiessmaschine (Typ Arburg Allrounder 320-210-750 Hydronica) bei einer Schneckendrehzahl von 250U/min hergestellt.

- 35 Die Formmassen wurden für die Herstellung der Fliessspiralen auf einer Spritzgiessmaschine (Typ Kraus Maffei KM 280-1650 B2) bei konstant gehaltenen Maschineneinstellungen, insbesondere konstante Zylindertemperaturen und Werkzeugtemperatur, aber mit unterschiedlichen Einspritzgeschwindigkeitsprofilen verarbeitet, die jeweils unterschiedlichen Einspritzzeiten entsprechen, um den Effekt der Formgebungszeit auf die Oberflächengüte zu ermitteln.

- 40 Die Einspritzzeiten von 1s, 3s bzw. 5s ergaben sich mit einer 60mm 3-Zonen-Standardschnecke aus den Einspritzgeschwindigkeiten von 200mm/s, 80mm/s bzw. 45mm/s mit jeweils

abfallendem Geschwindigkeitsprofil am Fliesswegende. Der jeweilige für die Formfüllung der Fliessspirale benötigte Einspritzdruck (maximaler Einspritzdruck) wurde aufgezeichnet.

- 5 Die Fliessspiralen wurden bzgl. der Oberflächengüte bewertet mit den Bewertungstufen 1 bis 6 (1: sehr gut, keinerlei optisch sichtbare Markierungen oder sonstige Defekte über die gesamte Spirallänge, 6: sehr schlecht, optisch sichtbare Markierungen und/oder „Tigerfellstruktur“ über grössere Bereiche und/oder Faltenbildung).

Begriffserklärungen für nachfolgende Tabelle 1

10

PA 6T/6I: Handelsprodukt Arlen® A3000 (Hersteller: Mitsui Chemicals (J)), 70 Mol-% Terephthalsäure und 30% Mol-% Isophthalsäure als aromatische Dicarbonsäuren

oder auch

15

Handelsprodukt Grivory® HT XE 3733 NK (Hersteller: EMS-Chemie AG (CH)), 70 Mol-% Terephthalsäure und 30% Mol-% Isophthalsäure als aromatische Dicarbonsäuren

20

PA 6I/6T: Handelsprodukt Grivory® G21 (Hersteller: EMS-Chemie AG (CH)), 67 Mol-% Isophthalsäure und 33% Mol-% Terephthalsäure als aromatische Dicarbonsäuren

25

PA 6T/66: Handelsprodukt Arlen® C2000 (Hersteller: Mitsui Chemicals (J)), 55 Mol-% Terephthalsäure als aromatische Dicarbonsäure und 45% Mol-% Adipinsäure

oder auch

30

Handelsprodukt Grivory® HT XE 3774 NK (Hersteller: EMS-Chemie AG (CH)), 55 Mol-% Terephthalsäure als aromatische Dicarbonsäure und 45% Mol-% Adipinsäure

35

Russ: Blackpearls® 880 der Firma Cabot

Glasfasern: Schnittglas der Firma Vetrotex (Typ 955)

40

Ausführungsbeispiele 1 bis 4 (AB1 bis AB4) (vgl. Tabelle 1)

Die Formmassen der Zusammensetzungen in Tabelle 1 wurden bei Zylindertemperaturen von 330°C compoundiert. Die Prüfkörperherstellung erfolgte bei Zylindertemperaturen von 325-340°C und einer Formtemperatur von 130°C. Die Fliessspiralherstellung erfolgte bei Zylindertemperaturen von 330-340°C und einer Werkzeugtemperatur von 140°C.

Es werden Oberflächengüten bis zu Bewertungsstufe 2 (gut, kaum Markierungen sichtbar) erreicht, je nach Zusatzmenge PA 6I/6T. Die Formbeständigkeit HDT/A und HDT/C wird in einem noch akzeptablen Ausmass reduziert bei nahezu unveränderten mechanischen Eigenschaften. Wesentlich höhere Anteile PA 6I/6T (höher als 15 Gew.-%) als in den Ausführungsbeispielen angeführt, verschlechtern die Wärmebeständigkeit insgesamt stark.

Vergleichsbeispiel 1 (VB1) (vgl. Tabelle 1)

Die Formmasse der Zusammensetzung in Tabelle 1 wurde bei Zylindertemperaturen von 330°C compoundiert. Die Prüfkörperherstellung erfolgte bei Zylindertemperaturen von 325-340°C und einer Formtemperatur von 130°C. Die Fliessspiralherstellung erfolgte bei Zylindertemperaturen von 330-340°C und einer Werkzeugtemperatur von 140°C.

Es wurde im Gegensatz zu den Ausführungsbeispielen kein PA 6I/6T eingesetzt. Die Oberflächengüten der Fliessspiralen sind, aufgrund von optisch sichtbaren weisslichen Markierungen, „Tigerfellstruktur“ über grössere Bereiche und leichter Faltenbildung, als schlecht (Bewertungsstufe 4-5 bei 1s Einspritzzeit bzw. Bewertungsstufe 5 bei 3s Einspritzzeit) und deutlich schlechter als die Oberflächengüte für die Ausführungsbeispiele 1-4 einzustufen.

Vergleichsbeispiele 2 und 3 (VB2 bis VB3) (vgl. Tabelle 1)

Die Formmassen der Zusammensetzungen in Tabelle 1, basierend auf PA 6T/66, wurden bei Zylindertemperaturen von 320°C compoundiert. Die Prüfkörperherstellung erfolgte bei Zylindertemperaturen von 315-330°C und einer Formtemperatur von 120°C. Die Fliessspiralherstellung erfolgte bei Zylindertemperaturen von 320-330°C und einer Werkzeugtemperatur von 130°C.

Ohne Zusatz von PA 6I/6T wird nur eine sehr schlechte Oberflächengüte (Bewertungsstufe 6) erreicht, was mit der hohen Erstarrungsgeschwindigkeit von PA6T/66 zusammenhängen dürfte.

- 5 Auch ein Zusatz von 10% PA 6I/6T verbessert nur unwesentlich die Oberflächengüte. Sie ist insgesamt nicht besser als mit Bewertungsstufe 5 (schlecht, optisch sichtbare Markierungen und „Tigerfellstruktur“ über grössere Bereiche und Faltenbildung) selbst bei der kürzesten Einspritzzeit von 1s einzustufen. Das schnelle Erstarrungsverhalten wird kaum messbar beeinflusst, vermutlich aufgrund ungenügender Verträglichkeit von PA 6T/66 zu PA 6I/6T. Es
- 10 werden nicht annähernd ähnliche Effekte für die Oberflächengüte erzielt wie bei den Ausführungsbeispielen 1-4.

Tab II 1

Zusammensetzung Formmassen		AB1	AB2	AB3	AB4	VB1	VB2	VB3
PA6T/6I	Gew.-%	41,7	39,7	37,7	35,7	49,7	49,7	39,7
PA6T/66	Gew.-%	8	10	12	14			10
PA6I/6T	Gew.-%	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Russ	Gew.-%	50	50	50	50	50	50	50
Glasfasern	Gew.-%							
Maximaler Einspritzdruck bei 1s Einspritzzeit	bar	1115	1150	1140	1110	1175	1795	1890
Oberflächengüte bei 1s Einspritzzeit	Bewertungsstufe (1: sehr gut, 6: sehr schlecht)	3-4	2-3	2	2	4-5	6	5
Maximaler Einspritzdruck bei 3s Einspritzzeit	bar	665	710	750	770	830	1415	1385
Oberflächengüte bei 3s Einspritzzeit	Bewertungsstufe (1: sehr gut, 6: sehr schlecht)	3-4	3-4	3	2	5	6	5
Maximaler Einspritzdruck bei 5s Einspritzzeit	bar	575	580		590	600	1185	1140
Oberflächengüte bei 5s Einspritzzeit	Bewertungsstufe (1: sehr gut, 6: sehr schlecht)	4	3-4		3	5	6	6
Zug-E-Modul	MPa	18000	18100	18200	17900	18200	17200	17500
Reissfestigkeit	MPa	265	265	265	265	260	245	250
Reissdehnung	%	2,2	2,2	2,1	2,1	2,1	2,3	2,2
Schlagzähigkeit bei 23°C	kJ/m²	95	90	95	90	87	85	80
Schlagzähigkeit bei -23°C	kJ/m²	80	84	85	83	80	55	60
Kerbschlagzähigkeit bei 23°C	kJ/m²	12	11	11	12	11	11	11
Kerbschlagzähigkeit bei -30°C	kJ/m²	12	11	11	11	11	11	12
HDT/A (1,8 MPa)	°C	280	272	270	263	290	287	276
HDT/C (8 MPa)	°C	185	170	165	145	218	240	212

Bezugszeichenliste für Figur 1.a (Aufsicht Fliessspirale)

- 1: Aufspannplatte
- 2: Führungssäulen
- 3: Werkzeugaufspannplatte
- 4: Formplatte
- 5: Anbindung mit Heisskanal
- 6: Fliessspirale

EPO - Munich
33
15. März 2001

Bezugszeichenliste für Figur 1.b (Querschnitt Fliessspirale)

- 1: Düsenseite, poliert
- 2: Trennfläche
- 3: Aussenseite, strukturiert

Anmelder: EMS-CHEMIE AG

Titel: Gefüllte, thermoplastische Polyamidformmassen mit verbesserten Eigenschaften

Unser Zeichen: 91328 EP (BE/JÜ)

EPO - Munich
33
15. März 2001**Patentansprüche**

5

1. Verstärkte, thermoplastische Polyamidformmassen mit gleichzeitig guter Oberflächenqualität, gutem Fließverhalten und guter Wärmeformbeständigkeit, aus Polyamid-Zusammensetzungen auf Basis von teilkristallinen, teilaromatischen Polyamiden und Copolyamiden mit einem Schmelzpunkt von mindestens 240°C (A) und amorphen (Co)Polyamiden (B), dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamid-Zusammensetzungen enthalten:

10

- (A) 92-85 Gew.-% eines teilkristallinen, teilaromatischen (Co)Polyamids, aufgebaut aus

15

- (A₁) 50-80 Mol-% Einheiten von Terephthalsäure, bezogen auf den Gesamtgehalt an anwesenden Säuren,

- (A₂) 20-50 Mol-% Einheiten von Isophthalsäure, bezogen auf den Gesamtgehalt an anwesenden Säuren,

wobei die Summe der Dicarbonsäure-Einheiten 100 Mol-% beträgt,

20

- (A₃) 100 Mol-% Einheiten mindestens eines linearen oder verzweigten aliphatischen oder alicyklischen Diamins mit 4-25 Kohlenstoff-Atomen, insbesondere Hexamethylendiamin,

wobei in dem teilkristallinen, teilaromatischen (Co)Polyamid der prozentuale Molgehalt an Phthalsäuren nahezu 100 % und der prozentuale Molgehalt an Diaminen nahezu 100 % ausmacht,

25

- (B) 8-15 Gew.-% eines nicht- oder niedrigkristallinen (Co)Polyamids mit einer Schmelzenthalpie von höchstens 1 cal/g, aufgebaut aus

- (B₁) 55-100 Mol-% Einheiten von Isophthalsäure, bezogen auf den Gesamtgehalt an anwesenden Säuren,

30

- (B₂) 0-45 Mol-% Einheiten von Terephthalsäure, bezogen auf den Gesamtgehalt an anwesenden Säuren,

- (B₃) 100 Mol-% Einheiten mindestens eines linearen oder verzweigten aliphatischen oder alicyklischen Diamins mit 4-25 Kohlenstoff-Atomen, insbesondere Hexamethylendiamin, bezogen auf den Gesamtgehalt an anwesenden Aminen,

35

wobei in dem nicht- oder niedrigkristallinen (Co)Polyamid der prozentuale Molgehalt an Phthalsäuren nahezu 100 / und der prozentuale Molgehalt an Diaminen nahezu 100 Mol-% ausmacht,

- 5 (C) 25-70 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen,
- (D) 0-20 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates,
- 10 (E) gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (D), üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.
2. Polyamidformmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die teilkristallinen, teilaromatischen (Co)Polyamide (A) einen Schmelzpunkt von 280-350°C aufweisen.
- 15 3. Polyamidformmassen gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30-60 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen enthalten, wobei als Füllstoff Glasfasern bevorzugt sind.
- 20 4. Polyamidformmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des teilkristallinen, teilaromatischen Polyamids (A) 90-85 Gew.-% beträgt und das nicht- oder niedrigkristalline (Co)Polyamid in einer Menge zwischen und 10-15 Gew.-% in der Polyamidzusammensetzung enthalten ist.
- 25 5. Polyamidformmassen gemäß einem der vorher genannten Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das teilkristalline, teilaromatische (Co)Polyamid (A) aus
- 60-80 Mol-% Terephthalsäure,
 - 20-40 Mol-% Isophthalsäure,
 - 30 - 100 Mol-% Hexamethyldiamin,
- worin der prozentuale Molgehalt an Phthalsäuren nahezu 100 % und der prozentuale Molgehalt an Diamin nahezu 100 % ausmachen.
- 35 6. Polyamidformmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht- oder niedrigkristalline (Co)Polyamid (B) aus
- 60-80 Mol-% Isophthalsäure,
 - 20-40 Mol-% Terephthalsäure,

- 100 Mol-% Hexamethyldiamin besteht,
worin der prozentuale Molgehalt an Phthalsäuren nahezu 100 % und der mol-
prozentuale Diamingehalt nahezu 100 % ausmachen.

- 5 7. Polyamidformmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß
sie präpolymere Polyamide der relativen Viskosität von 1,01-1,30 (gemessen in 0,5 % m-
Kresol) in Mengen von 0,1-20 Gew.-% enthalten, wobei die präpolymeren Polyamide
gleicher Art wie die Polyamidformmassen sind oder verschieden von der Art der
Polyamidformmassen sind.
- 10
8. Polyamidformmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, daß die Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel ausgewählt sind aus
der Gruppe der Kettenregler, der Stabilisatoren, der Kristallisationsmittel, der
Weichmacher, der Farben, der Pigmente, der Antioxidantien, der Flammschutzmittel, der
15 Antistatika, der Gleitmittel, der Entformungshilfsmittel, der Leitfähigkeitsadditive und
der Metallpulver.
9. Polyamidformmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß sie als Zusatzstoff (E) bis zu 6 Gew.-% Ruß enthalten.
- 20
10. Verfahren zur Herstellung von Polyamidformmassen nach mindestens einem der
Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bestandteile (A) bis (E) der
Polyamidzusammensetzung in der Schmelze oder trocken mischt und gegebenenfalls den
Polyamidformmassen in der Schmelze präpolymere Polyamide mit definierten
25 Viskositäten und mit Anteilen von 0,1 bis 20 Gew.-% der Polyamidmatrix oder trocken
zumischt, bei Verarbeitungstemperaturen von 250-380°C verarbeitet und austrägt.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Formmassen einer
Nachkondensation unterwirft.
- 30
12. Verwendung der Polyamidformmassen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zur
Herstellung von Formteilen wie Rohren, Hohlkörpern und anderen Halbzeugen oder
Fertigteilen, insbesondere zur Herstellung von Tragstrukturen im Kraftfahrzeugbereich.

Europäische Patentanmeldung

15. März 2001

Anmelder: EMS-CHEMIE AG

Titel: Gefüllte, thermoplastische Polyamidformmassen mit verbesserten Eigenschaften

Unser Zeichen: 91328 EP (BE/JÜ)

EPO - Munich
33
15. März 2001

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft eine verstärkte, thermoplastische Polyamidformmassen mit gleichzeitig guter Oberflächenqualität, gutem Fließverhalten und guter Wärmeformbeständigkeit, aus Polyamid-Zusammensetzungen auf Basis von teilkristallinen, teilaromatischen Polyamiden und
10 Copolyamiden mit einem Schmelzpunkt von mindestens 240°C (A) und amorphen (Co)Polyamiden (B).

Die mit den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellten Formkörper werden zur Herstellung von Innen- und Außenteilen, vorzugsweise mit tragender oder mechanischer Funktion im
15 Bereich Elektro, Elektronik, Telekommunikation, Automobil, Transport, Verpackung, Haushalt, Möbel, Sport, Apparate- und Maschinenbau, Heizung, Klimatisierung, Sanitär eingesetzt.

EPO - Munich
33
15. März 2001

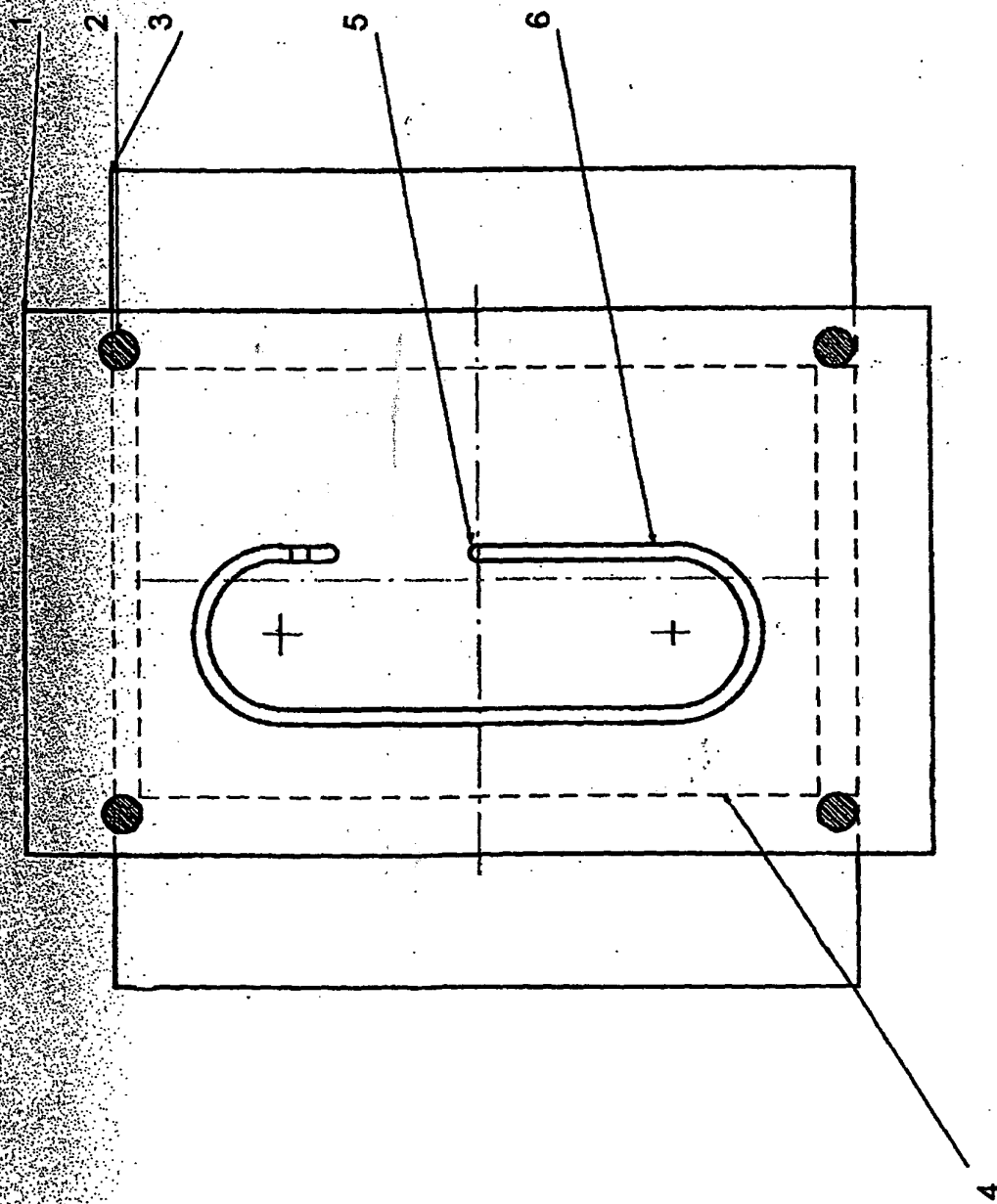


FIG. 1.a

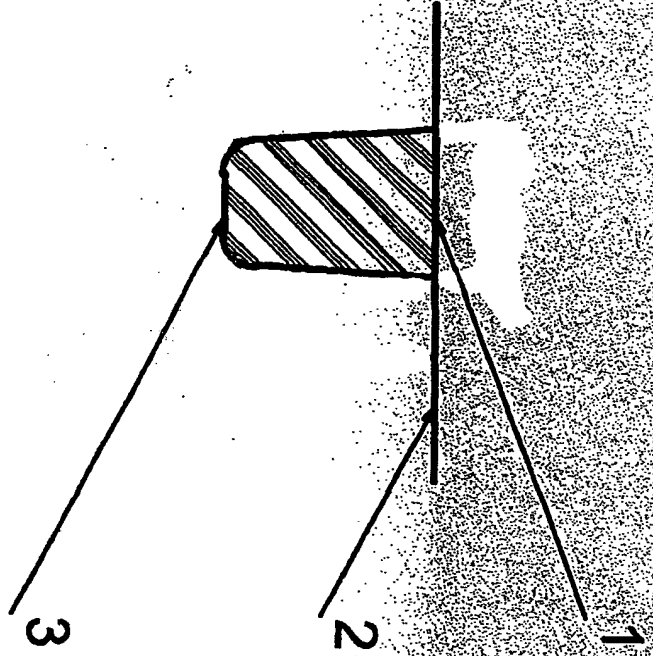


FIG. 1b